





TRANSPARENT, ANTIMICROBIAL, BIAXIALY ORIENTATED, PARTIALLY CRYSTALLISED FILM MADE FROM CRYSTALLISED THERMOPLASTIC

Publication number: WO02062577 (A1)

Publication date: 2002-08-15

Inventor(s): MURSCHALL URSULA [DE]; KERN ULRICH [DE]; OBERLAENDER KLAUS [DE]; HESSBERGER HARALD [DE]
Applicant(s): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE]; MURSCHALL URSULA [DE]; KERN ULRICH [DE]; OBERLAENDER KLAUS [DE]; HESSBERGER HARALD [DE]

Cited documents:

 US5906823 (A)
 WO9960297 (A1)
 US5549924 (A)
 US5965276 (A)

Classification:

- **International:** B29C55/06; B29C55/12; B29D7/01; B32B27/18; B32B27/36; C08J5/18; B29C55/04; B29C55/12; B29D7/00; B32B27/18; B32B27/36; C08J5/18; (IPC1-7): B32B27/36; C08J5/18
 - **European:** B29C55/06B; B29C55/12; B29D7/01; B32B27/18; B32B27/36; C08J5/18; C08J5/18

Application number: WO2002EP00853 20020128

Priority number(s): DE20011005107 20010205; DE20011005108 20010205

Abstract of WO 02062577 (A1)

The invention relates to a single or multi-layered, transparent, biaxially orientated and thermofixed, partially crystallised film made from crystallised thermoplastic which is the main component thereof. Said thermoplastic comprises an antimicrobial active part of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphenyl ether (triclosan) and is optionally provided with at least one additional function. The additional function is for example, that the film is stabilised against UV radiation, is flame retarding, is coated on either one side or both sides, can be sealed and/or is corona-treated or inflammable. The film is generally produced by extrusion or coextrusion, the triclosan and the compounds provided for the additional functions being added in the form of a pre-dried or pre-crystallised master batch. The inventive film is suitable for use in the medical field, internally or externally, in addition to packaging and sanitation.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062577 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/36, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein (DE). KERN, Ulrich [DE/DE]; Wilhelm-von-Er-langer-Strasse 23, 55218 Ingelheim (DE). OBERLÄN-
C08J 5/18 DER, Klaus [DE/DE]; Vor dem Wald 7, 65207 Wiesbaden (DE). HESSBERGER, Harald [DE/DE]; Hauptstrasse 7, 65529 Waldems (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00853
- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Januar 2002 (28.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 05 107.7 5. Februar 2001 (05.02.2001) DE
101 05 108.5 5. Februar 2001 (05.02.2001) DE
- (34) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (51) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL,
- (74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Patentanwaltskanzlei Zounck, Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweitbuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT, ANTIMICROBIAL, BIAXIALLY ORIENTATED, PARTIALLY CRYSTALLISED FILM MADE FROM CRYSTALLISED THERMOPLASTIC

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE, ANTIMIKROBIELLE, BIAXIAL ORIENTIERTE, TEILKRISTALLINE FOLIE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLASTEN

(57) Abstract: The invention relates to a single or multi-layered, transparent, biaxially oriented and thermofixed, partially crystallised film made from crystallised thermoplastic which is the main component thereof. Said thermoplastic comprises an antimicrobial active part of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphenyl ether (triclosan) and is optionally provided with at least one additional function. The additional function is for example, that the film is stabilised against UV radiation, is flame retarding, is coated on either one side or both sides, can be sealed and/or is corona-treated or inflammable. The film is generally produced by extrusion or coextrusion, the triclosan and the compounds provided for the additional functions being added in the form of a pre-dried or pre-crystallised master batch. The inventive film is suitable for use in the medical field, internally or externally, in addition to packaging and sanitation.

(57) Zusammenfassung: Offenbart ist eine ein- oder mehrschichtige, transparente, biaxial orientierte und thermofixierte, teilkristalline Folie gemäss einem kristallisierbaren Thermoplasten als Hauptbestandteil, die einen antimikrobiell wirksamen Anteil an 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan) aufweist und ggf. Zusätzlich mit mindestens einer weiteren Funktionalität versehen ist. Die zusätzliche Funktionalität besteht beispielsweise darin, dass die Folie gegen UV-Strahlung stabilisiert, flammhemmend ausgerüstet, auf einer Seite oder auf beiden Seiten beschichtet, siegfähig und/oder corona-bzw. flammbehandelt ist. Die Folie wird allgemein durch Extrusion oder Coextrusion hergestellt, wobei das Triclosan und die für die zusätzlichen Funktionalitäten vorgesehenen Verbindungen in Form eines vorgetrockneten oder vorkristallisierten Masterbatches zugegeben werden. Sie eignet sich ihm medizinischen Bereich, im Innen- und Aussenbereich sowie im Verpackungs- und Entsorgungsbereich.

WO 02/062577 A1

Transparente, antimikrobielle, biaxial orientierte, teilkristalline Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten

Die Erfindung betrifft eine hochglänzende, ein- oder mehrschichtige, transparente, biaxial orientierte und thermofixierte, teilkristalline Folie, die als Hauptbestandteil mindestens einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält. Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folien und ihre Verwendung.

5

Folien der genannten Art, insbesondere Folien auf der Basis von Polyäthylenterephthalat, sind bekannt und zahlreich beschrieben. Gegen den Bewuchs mit Schimmelpilzen oder anderen Mikroorganismen sind sie nicht geschützt.

10

Funktionalisierte Polyesterfolien ohne antimikrobielle Ausrüstung sind ebenfalls bekannt und in zahlreichen Varianten beschrieben. So umfaßt die mehrschichtige, biaxial orientierte und thermofixierte Polyesterfolie gemäß der GB-A 1 465 973 eine Schicht aus transparentem Polyäthylenterephthalat (PET) und eine Schicht aus ebenfalls transparentem Copolyester. Der Oberfläche der Copolyesterschicht kann mit Hilfe von Walzen eine rauhe Struktur aufgeprägt werden, so daß die Folie beschreibbar wird.

15

20

In der EP-A 035 835 ist eine biaxial verstreckte und thermofixierte, mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Schicht aus einem hochkristallinen Polyester und damit verbunden eine siegelfähige Schicht aus einem im wesentlichen amorphen, linearen Polyester umfaßt. Die letztgenannte Schicht enthält feinverteilte Partikel, wobei der mittlere Durchmesser der Partikel größer ist als die Schichtdicke. Durch diese Partikel werden Oberflächenversprünge gebildet, die das unerwünschte Blocken und Kleben an Walzen oder Führungen verhindern. Die Folie läßt sich dadurch besser aufwickeln und verarbeiten. Durch die Wahl von Partikeln mit größerem Durchmesser als die Siegelschicht und den in den Beispielen angegebenen Konzentrationen wird das Siegelverhalten der Folie verschlechtert.

25

Die Siegelnahtfestigkeit der gesiegelten Folie bei 140 °C liegt in einem Bereich von 63 bis 120 N/m (0,97 N/15 mm bis 1,8 N/15 mm Folienbreite).

5 In der EP-A 432 886 ist eine coextrudierte Folie mit einer Polyester-Basisschicht, einer Deckschicht aus einem siegelfähigen Polyester und einer rückseitigen Polyacrylatbeschichtung beschrieben. Die siegelfähige Deckschicht kann aus einem Copolyester mit Einheiten aus Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Durch die rückseitige Beschichtung erhält die Folie ein verbessertes Verarbeitungsverhalten. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen. Für eine 11 µm dicke
10 Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 761,5 N/m (11,4 N/15 mm) angegeben. Nachteilig an der rückseitigen Acrylatbeschichtung ist, daß diese Seite gegen die siegelfähige Deckschicht nicht mehr siegelt. Die Folie ist damit nur sehr eingeschränkt zu verwenden.



15 Eine coextrudierte, mehrschichtige, siegelfähige Polyesterfolie ist ferner in der EP-A 515 096 beschrieben. Die Basisschicht der Folie kann Pigmentpartikel, insbesondere solche aus Aluminiumoxid, Titandioxid, Alkalimetallcarbonat, Calciumsulfat oder Bariumsulfat, enthalten. Das führt zu einer weißen Folie. Die siegelfähigen Schicht enthält zusätzlich Pigmentierungspartikel, bevorzugt Kieselgelpartikel. Die Partikel können auch auf die bereits extrudierte Folie aufgebracht werden, beispielsweise durch Beschichten mit einer wäßrigen Kieselgel-Dispersion. Hierdurch soll die Folie die guten Siegeleigenschaften beibehalten und gut zu verarbeiten sein. Die Rückseite enthält nur sehr wenige Partikel, die hauptsächlich über das Regranulat in diese Schicht gelangen. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei
20 140 °C gemessen und beträgt mehr als 200 N/m (3 N/15 mm). Für eine 3 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 275 N/m (4,125 N/15 mm) angegeben.

30 Die aus der WO 98/06575 bekannte coextrudierte, mehrschichtige Polyesterfolie umfaßt eine siegelfähige Deckschicht und eine nicht siegelfähige Basisschicht. Die Basisschicht kann dabei aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein, wobei

die innere Schicht mit der siegelfähigen Schicht in Kontakt ist. Die andere (äußere) Schicht bildet dann die zweite, nicht siegelfähige Deckschicht. Die siegelfähige Deckschicht kann auch hier aus Copolyestern mit Einheiten aus Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Die Deckschicht enthält jedoch keine Antiblockpartikel.

5 Die Folie enthält außerdem noch mindestens einen UV-Absorber, der in der Basisschicht in einem Anteil von 0,1 bis 10,0 Gew.-% enthalten ist. Als UV-Absorber werden dabei Zinkoxid- oder Titandioxid-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 200 nm, vorzugsweise jedoch Triazine (z.B. [®]Tinuvin 1577 der Fa. Ciba), verwendet. Die Basisschicht ist mit üblichen Antiblockmitteln

10 ausgestattet. Die Folie zeichnet sich durch eine gute Siegelfähigkeit aus, hat jedoch nicht das gewünschte Verarbeitungsverhalten und weist zudem Defizite in den optischen Eigenschaften auf.

Schichten aus Copolyester lassen sich auch durch Auftragen einer entsprechenden wäßrigen Dispersion erzeugen. So ist in der EP-A 144 978 eine Polyesterfolie beschrieben, die auf wenigstens einer Seite eine durchgehende Beschichtung aus dem Copolyester trägt. Die Dispersion wird auf die Folie vor dem Verstrecken bzw. vor dem letzten Verstreckschritt aufgebracht. Die Polyesterbeschichtung besteht aus einem Kondensationsprodukt von verschiedenen Monomeren, die zur Bildung

15 von Polyestern befähigt sind, wie Isophthalsäure, aliphatische Dicarbonsäuren, Sulfomonomere und aliphatische oder cycloaliphatische Glykole.

20

In der DE-A 23 46 787 sind unter anderem schwer entflammbare Folien aus linearen Polyestern, die mit Carboxyphosphinsäuren modifiziert sind, offenbart. Die

25 Herstellung dieser Folien ist jedoch mit einer Reihe von Problemen verbunden. So ist der Rohstoff sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt er, so daß nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist. Die unter extremen, unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten

30 Folien verspröden zudem bei Temperaturbelastung. Die mechanischen Eigen-

- 4 -

schaften gehen dabei so stark zurück, daß die Folie unbrauchbar wird. Bereits nach 48 h Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

5 Es bestand daher die Aufgabe, eine transparente, biaxial orientierte, teilkristalline Folie bereitzustellen, die gute mechanische und optische Eigenschaften aufweist und antimikrobiell ausgerüstet ist. Die Folie soll zudem hochglänzend sein.

10 Gelöst wird die Aufgabe mit einer Folie auf der Basis von kristallisierbaren Thermoplasten, die 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan) als antimikrobiell wirksames Mittel enthält. Diese Lösung ist insofern überraschend, als zahlreiche der bisher üblichen antimikrobiellen Wirkstoffe sich negativ auf den Herstellungsprozeß und/oder auf die optischen Eigenschaften des Produkts ausgewirkt haben.

15 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demgemäß eine ein- oder mehrschichtige, transparente, biaxial orientierte und thermofixierte, teilkristalline Folie mit einem kristallisierbaren Thermoplasten als Hauptbestandteil, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie bzw. mindestens eine Schicht darin einen antimikrobiell wirksamen Anteil an 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (*Triclosan*) aufweist.

20 Antimikrobiell wirksam bedeutet, daß das Wachstum von gram-positiven und gram-negativen Bakterien sowie von Schimmel- und Hefepilzen stark reduziert ist, d.h. daß die antimikrobiell ausgerüstete Folie zumindest nicht von der Testkultur überwachsen wird und darüber hinaus der Bewuchs um die Folie herum gehemmt ist (Hemmhof).

25

30 Gram-negative Bakterien sind beispielsweise *escherichia coli*, *klebsiella pneumoniae*, *proteus vulgaris* oder *salmonella*. Gram-positive Bakterien sind beispielsweise *staphylococcus aureus*, *streptococcus faecalis*, *micrococcus luteus* oder *corynebacterium minutissimum*. Als Prüforganismen werden reine, definierte Mikroorganismen wie *pseudomonas aeruginosa*, *staphylococcus aureus*, *escherichia*

coli, *aspergillus niger*, *penicillium funiculosum*, *chaetomium globosum*, *trichoderme viride* oder *candida albicans* verwendet. Sofern keine gegen den Organismus wirksame Substanz vorhanden ist, wird der Prüforganismus das Folienmuster und somit die gesamte Fläche der Petrischale bewachsen.

5

Um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung zu erzielen, liegt der Anteil des Triclosans allgemein zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der einschichtigen Folie bzw. der betreffenden Schicht der Mehrschichtfolie.

10

Die erfindungsgemäße Folie zeigt trotz der antimikrobiellen Ausrüstung gute optische Eigenschaften, insbesondere einen hohen Oberflächenglanz von mehr als 100, bevorzugt mehr als 110, eine Lichttransmission von mehr als 64 %, bevorzugt mehr als 66 % und eine Trübung von weniger als 30 %, bevorzugt weniger als 25 %.

15

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählen unter anderem ein hoher E-Modul (in Längsrichtung = Maschinenrichtung (MD) größer als 3.500 N/mm², bevorzugt größer als 3.800 N/mm²; in Querrichtung (TD) größer als 4.200 N/mm², bevorzugt größer als 4.500 N/mm²; jeweils bestimmt gemäß ISO 527-1-2) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD mehr als 100 N/mm²; in TD mehr als 180 N/mm²) und gute Reißdehnungswerte (in MD mehr als 90 %; in TD mehr als 70 %).

20

Die Folie läßt sich bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren. Die orientierte (= verstreckte) Folie hat allgemein eine Dicke von 1 bis 500 µm.

25

Die Folie enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), bibenzolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETBB), bibenzol-

30

modifiziertes Polybutylenterephthalat (PBTBB) und bibenzolmodifiziertes Polyethylenaphthalat (PENBB), wobei Polyethylenterephthalat (PET) und bibenzolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETBB) bevorzugt sind.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen unter „kristallisierbaren Thermoplasten“ kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds, kristallisierbares Rezyklat oder andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten verstanden werden.

10 Zur Herstellung von kristallisierbarem, thermoplastischen Polyester können neben den Hauptmonomeren, wie Dimethylterephthalat (DMT), Ethylenglykol (EG), Propylenglykol (PG), Butan-1,4-diol, Terephthalsäure (TA), Benzoldicarbonsäure und/oder Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (NDA), auch noch Isophthalsäure (IPA) und/oder *cis* und/oder *trans*-1,4-Cyclohexan-dimethanol (*c*-CHDM, *t*-CHDM oder *c/t*-CHDM) verwendet werden. Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylen-
15 terephthalats liegt allgemein zwischen 600 und 1.000, vorzugsweise zwischen 700 und 900.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie sind
20 kristallisierbare Thermoplaste mit einer Kristallitschmelztemperatur T_m von 180 bis 365 °C und mehr, vorzugsweise von 180 bis 310 °C, mit einem Kristallisationstemperaturbereich T_c zwischen 75 °C und 280 °C, einer Glasübergangstemperatur T_g von 65 bis 130 °C (bestimmt durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 °C/min), mit einer Dichte von 1,10 bis 1,45
25 (bestimmt gemäß DIN 53479) und einer Kristallinität zwischen 5 und 65 %, vorzugsweise 20 % und 65 %.

Das Schüttgewicht (gemessen nach DIN 53466) liegt zwischen 0,75 kg/dm³ und 1,0 kg/dm³, bevorzugt zwischen 0,80 kg/dm³ und 0,90 kg/dm³.

- 7 -

Die Polydispersität (= Verhältnis M_w zu M_n) des Thermoplasten, gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC), liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 4,0, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 3,5.

- 5 "Hauptbestandteil" heißt, daß der Anteil des mindestens einen teilkristallinen Thermoplasten bevorzugt zwischen 50 und 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 75 und 95 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie bzw. das Gesamtgewicht der Schicht in der Folie. Die restlichen Anteile können neben Triclosan andere antimikrobiell wirksame Verbindungen und weitere, für biaxial orientierte, transparente Folien übliche Additive ausmachen.
- 10

- Neben Triclosan kann die erfindungsgemäße Folie andere antimikrobiell wirksame Verbindungen enthalten. Das sind beispielsweise 10,10'-Oxy-bisphenoxarsin, N-Trihalogenmethylthio-phthalimid, Diphenylantimon-2-ethylhexanoat, Kupfer-8-hydroxy-chinolin, Tributylzinnoxid und dessen Derivate sowie Derivate halogener Diphenyletherverbindungen, wie sie in der WO 99/31036 beschrieben sind. Derivate von 2,4,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenylether (Triclosan) sind dabei besonders bevorzugt, weil sie ein verbessertes Migrationsverhalten aufweisen, thermisch stabil und wenig flüchtig sind.
- 15
- 20

- Die erfindungsgemäße Folie kann auch mehrschichtig sein. Sie umfaßt dann eine Kernschicht und mindestens eine Deckschicht. Dabei sind insbesondere dreischichtige Folien mit einem Aufbau A-B-A oder A-B-C bevorzugt (B = Kern- oder Basisschicht, A und C = Deckschichten).
- 25

- Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, daß der kristallisierbare Thermoplast der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität wie der in der bzw. den angrenzenden Deckschicht(en) besitzt. In einer besonderen Ausführungsform bestehen die Deckschichten aus einem Polyethylennaphthalat oder aus einem Polyethylenterephthalat/Polyethylennaphthalat oder einem Compound.
- 30

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist das Triclosan vorzugsweise in der Kernschicht enthalten. Anstelle der Kernschicht oder zusätzlich dazu können bei Bedarf auch die Deckschichten und/oder gegebenenfalls vorhandene Zwischenschichten damit ausgerüstet sein. Anders als in der einschichtigen Ausführungsform beziehen sich hier die Anteile der Additive auf das Gewicht der Thermoplasten in der betreffenden Schicht.

Entsprechend dem vorgesehenen Verwendungszweck kann die Folie zusätzlich funktionalisiert sein. Die zusätzliche Funktionalität besteht vorzugsweise darin, daß die Folie UV-stabilisiert, flammhemmend, siegelfähig, ein- oder beidseitig beschichtet, corona- und/oder flammbehandelt ist. Dadurch wird die Folie beispielsweise siegelfähig, bedruckbar, beschreibbar, antistatisch, metallisierbar oder sterilisierbar.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß die erfindungsgemäße transparente Folie UV-stabil ausgerüstet ist. Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, induziert bei Thermoplasten Abbauvorgänge. Die Folge davon ist, daß sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild durch eintretende Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern daß auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Folien aus den Thermoplasten äußerst negativ beeinflusst werden. Die Unterbindung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind. Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren; ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beachtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt im Bereich zwischen 280 und 300 nm. In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen beobachtet, jedoch keine Vernetzungen. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidations-

reaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben. Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.* **16** [1972] S. 203).

UV-Stabilisatoren, d.h. UV-Absorber als Lichtschutzmittel, sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, bevorzugt mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %, des UV-Lichts im Wellenlängenbereich von 180 bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm, absorbieren. Besonders geeignete UV-Stabilisatoren sind zudem im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil, d.h. sie zersetzen sich nicht in Spaltprodukte und gasen nicht aus. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxy-benzophenone, 2-Hydroxy-benzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcin-monobenzoate, Oxalsäureanlide, Hydroxybenzoesäureester, Benzoxazinone, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxy-benzotriazole, die Benzoxazinone und die Triazine bevorzugt sind. Es war für die Fachwelt völlig überraschend, daß der Einsatz von UV-Stabilisatoren in Kombination mit einer antimikrobiellen Ausrüstung zu brauchbaren Folien mit hervorragenden Eigenschaften führt. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über einen Oxidationsstabilisator zu erreichen, hätte jedoch nach Bewitterung festgestellt, daß die Folie schnell gelb wird.

Aus der Literatur sind UV-Stabilisatoren bekannt, die UV-Strahlung absorbieren und somit Schutz bieten. Der Fachmann hätte dann wohl einen dieser bekannten und

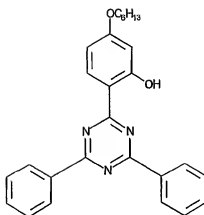
handelsüblichen UV-Stabilisatoren eingesetzt, dabei jedoch festgestellt, daß der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 und 240 °C zersetzt oder ausgast. Um die Folie nicht zu schädigen, hätte er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) an UV-Stabilisator einarbeiten müssen, damit dieser das UV-Licht wirklich wirksam absorbiert. Bei diesen hohen Konzentrationen vergilbt jedoch die Folie schon in kurzer Zeit nach der Herstellung. Auch die mechanischen Eigenschaften werden negativ beeinflusst. Beim Verstrecken tauchen ungewöhnliche Probleme auf, wie Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d.h. E-Modul, Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt, Ablagerung von UV-Stabilisator auf den Walzen, was zur Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften (starke Trübung, Klebedefekt, inhomogene Oberfläche) führt, und Ablagerungen im Streck- und Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

Es war daher überraschend, daß bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wird. Besonders überraschend war, daß sich dabei der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht-stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert. Es treten auch keine Ausgasungen, Düsenablagerungen oder Rahmenausdampfungen auf, wodurch die Folie eine exzellente Optik, ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage aufweist. Die UV-stabilisierte Folie läßt sich hervorragend verstrecken, so daß sie verfahrenssicher und stabil auf sogenannten "high speed film lines" bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionsicher hergestellt werden kann. Damit ist die Folie auch wirtschaftlich rentabel herstellbar. Des weiteren ist es sehr überraschend, daß auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie als UV-Stabilisator 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol der Formel

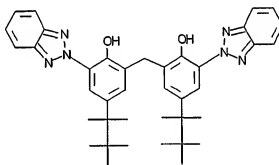
- 11 -

5



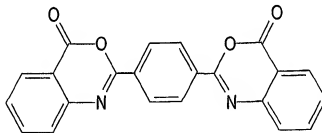
10 oder 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-[6-benzotriazol-2-yl-4-(1,1,2,2-tetramethyl-propyl)-phenol] der Formel

15



20

oder 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2,2'-(1,4-Phenyl)-bis-([3,1]benzoxazin-4-on) der Formel



25

In einer weiteren Ausführungsform können auch Mischungen dieser UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, liegt, bezogen auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht.

In einer weiteren Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Folie flammhemmend ausgerüstet. Flammhemmend bedeutet, daß die Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann. Des weiteren soll die gegebenenfalls flammhemmend ausgerüstete Folie den UL-Test 94 "Horizontal Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so daß sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Die Folie enthält demgemäß ein Flammschutzmittel, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei der Anteil des Flammschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Im Masterbatch beträgt der Anteil des Flammschutzmittels allgemein 5,0 bis 60,0 Gew.-%, bevorzugt 10,0 bis 50,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Masterbatches. Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid und Aluminiumtrihydrate. Die Halogenverbindungen haben allerdings den Nachteil, daß dabei halogenhaltige Nebenprodukte entstehen können. Im Brandfall entstehen insbesondere Halogenwasserstoffe. Nachteilig ist auch die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie. Weitere geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Alkanphosphonsäurediester, bevorzugt Methanphosphonsäurediester, speziell Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2 λ^5 -[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester), erhältlich unter der Bezeichnung [®]Amgard P1045 von Albright & Wilson, USA. Wesentlich ist, daß die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

Da die Flammschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein. Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-

oder Erdalkalistearate und/oder Alkali- oder Erdalkalicarbonate in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Besonders vorteilhaft sind Pentaerythrit-tetrakis-
5 [3-(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol.

In dieser bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße schwer entflammare Folie als Hauptbestandteil ein kristallisierbares PET, 1,0 bis
10 20,0 Gew.-% einer im Thermoplasten löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel und 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators. Als Flammenschutzmittel ist Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2 λ^5 -[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) bevorzugt. Diese Anteile an Flamm-
schutzmittel und Hydrolysestabilisator haben sich auch dann als günstig erwiesen,
15 wenn der Hauptbestandteil der Folie nicht PET ist, sondern ein anderer Thermo-
plast ist.

Ganz überraschend haben Brandschutzversuche nach DIN 4102 und dem UL-Test gezeigt, daß es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die
20 0,5 bis 2 μ m dicken Deckschichten mit Flammenschutzmitteln auszurüsten, um eine verbesserte Flammhemmung zu erreichen. Bei Bedarf und bei hohen Brandschutzanforderungen kann auch die Kernschicht mit Flammenschutzmitteln ausgerüstet sein, d. h. eine sogenannte Grundausrüstung beinhalten.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die erfindungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 100 °C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet. Dieses
25 Resultat wird auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Hydrolysestabilisator zurückgeführt.

Keine Versprödungen nach Temperaturbelastung bedeutet, daß die Folie nach 100 Stunden Tempervorgang bei 100 °C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine nachteiligen mechanischen Eigenschaften aufweist.

- 5 Die erfindungsgemäße Folie kann ein- oder beidseitig mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen sein. Zur Herstellung der Beschichtung lassen sich beispielsweise einsetzen: Acrylate gemäß WO 94/13476, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas (Na_2SiO_4), hydrophilische Polyester wie 5-Natrium-sulfoisophthalsäurehaltige PET/IPA-Polyester (EP-A 144 878, US-A 4 252 885 oder EP-A 296 620), Vinylacetate (WO 94/13481), Polyvinylacetate, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von (C_{10} - C_{18}) Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methilmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Ester. Außerdem kann die Beschichtung übliche Additive (z.B. Antiblockmittel, pH-Stabilisatoren) in Anteilen von etwa 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Beschichtungsflüssigkeit, enthalten.
- 10
- 15

- Die genannten Stoffe oder Zusammensetzungen werden als verdünnte - vorzugsweise wäßrige - Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine oder beide Folienoberflächen aufgetragen. Anschließend wird das Lösungsmittel verflüchtigt. Die Beschichtung wird bevorzugt In-line aufgebracht, d.h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise vor der Querstreckung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung nach dem "Reverse gravure-roll coating"-Verfahren, mit dem äußerst homogene Schichtdicken erhalten werden. Werden die In-line-Beschichtungen nach der Längsverstreckung aufgebracht, reicht gewöhnlich die Temperaturbehandlung vor der Querverstreckung aus, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann Schichtdicken von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm.
- 20
- 25
- 30 Wo eine sehr gute Siegfähigkeit gefordert wird und wo diese Eigenschaft nicht über eine In-line-Beschichtung erreicht werden kann, ist die erfindungsgemäße

Folie zumindest dreischichtig aufgebaut und umfaßt dann in einer besonderen Ausführungsform die Basisschicht B, eine siegelfähige Deckschicht A und eine gegebenenfalls siegelfähige Deckschicht C. Ist die Deckschicht C ebenfalls siegelfähig, dann sind die beiden Deckschichten vorzugsweise identisch.

5

Die durch Coextrusion auf die Basisschicht B aufgebraachte siegelfähige Deckschicht A ist auf Basis von Polyester copolymeren aufgebaut und besteht im wesentlichen aus Copolyestern, die überwiegend aus Isophthalsäure-, Bibenzolcarbonsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt sind. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Siegeleigenschaften bereitstellen, sind solche, die aus Ethylenterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat beträgt 40 bis 95 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 50 bis 90 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 10 mol-% beträgt und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 85 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 mol-% beträgt.

Für die gegebenenfalls siegelfähige Deckschicht C und für eventuelle Zwischenschichten können prinzipiell die gleichen Polymeren verwendet werden, die auch in der Basisschicht Verwendung finden.

25

Die gewünschten Siegel- und Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Folie werden aus der Kombination der Eigenschaften des verwendeten Copolyesters für die siegelfähige Deckschicht und den Topographien der siegelfähigen Deckschicht A und der gegebenenfalls siegelfähigen Deckschicht C erhalten.

30

Die Siegelanspringtemperatur von 110 °C und die Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15mm wird erreicht, wenn für die siegelfähige Deckschicht A die oben näher beschriebenen Copolymere verwendet werden. Die besten Siegeleigenschaften der Folie erhält man, wenn dem Copolymeren keine weiteren
5 Additive, insbesondere keine anorganischen oder organischen Filler zugegeben werden. Für diesen Fall erhält man bei vorgegebenem Copolyester die niedrigste Siegelanspringtemperatur und die höchsten Siegelnahtfestigkeiten. Allerdings ist in diesem Fall das Handling der Folie schlecht, da die Oberfläche der siegelfähigen Deckschicht A stark zum Verblocken neigt. Die Folie läßt sich kaum wickeln und ist
10 für eine Weiterverarbeitung auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen nicht geeignet. Zur Verbesserung des Handlings der Folie und der Verarbeitbarkeit ist es notwendig, die siegelfähige Deckschicht A zu modifizieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe von geeigneten Antiblockmitteln einer ausgewählten Größe, die in einer bestimmten Konzentration der Siegelschicht zugegeben werden und zwar
15 derart, daß einerseits das Verblocken minimiert und andererseits die Siegeleigenschaften nur unwesentlich verschlechtert werden.

In einer weiteren Ausführungsform ist die Folie transparent eingefärbt. Dazu wird allgemein ein in dem Thermoplast löslicher Farbstoff verwendet. Die Löslichkeit des
20 Farbstoffs wird dabei gemäß der DIN 55 949 bestimmt. Sein Anteil liegt zweckmäßig bei 0,01 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten. Die transparente Färbung der Folie ist auf eine wellenlängenabhängige Absorption des Lichts durch den im Thermoplasten molekular gelösten Farbstoff zurückzuführen. Besonders
25 geeignet sind fett- oder aromatenlösliche Farbstoffe, beispielsweise Azo- oder Anthrachinonfarbstoffe. Sie eignen sich speziell zur Einfärbung von PET, da durch dessen hohe Glas-Übergangstemperatur T_g die Migration des Farbstoffs eingeschränkt ist (s. J. Koemer, Lösliche Farbstoffe in der Kunststoffindustrie, in *VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik*, Einfärben von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf
30 [1975]). Geeignete lösliche Farbstoffe sind weiterhin C.I. Solventgelb 93 (ein Pyrazolonderivat), C.I. Solventgelb 16 (ein fettlöslicher Azofarbstoff), Fluorolgrün-

gold (ein fluoreszierender polycyclischer Farbstoff), C.I. Solventrot 1 (ein Azofarbstoff), Azofarbstoffe wie Thermoplastrot BS, Sudanrot BB, C.I. Solventrot 138 (ein Anthrachinonderivat), fluoreszierende Benzopyranfarbstoffe, wie Fluorolrot GK und Fluorolorange GK, C.I. Solventblau 35 (ein Anthrachinonfarbstoff), C.I. Solventblau 15:1 (ein Phthalocyaninfarbstoff) sowie Mischungen davon. Die Einfärbung mit den löslichen Farbstoffen wird als transparent, durchscheinend oder transluzent bezeichnet.

Der lösliche Farbstoff wird bevorzugt über die Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert, kann aber auch bereits während der Rohstoffherstellung eingearbeitet werden. Der Anteil der löslichen Farbstoffe beträgt allgemein 0,01 bis 40,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 25,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie auch corona- bzw. flammbehandelt sein. Die Behandlungsintensität ist so gewählt, daß die Oberflächenspannung der Folie allgemein über 45 mN/m liegt.

Basisschicht und/oder Deckschicht(en) können neben Triclosan und den bisher beschriebenen Additiven zusätzlich weitere übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion, während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Deckschichten, erwiesen.

Die Herstellung der Folie erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren auf einer Extrusionsstraße. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das Triclosan und auch die weiteren Additive in Form von Masterbatches einzusetzen. Mit einer geeigneten Vortrocknung bzw. Vorkristallisation der Masterbatche läßt sich die erfindungsgemäße Folie ohne Verklebung im Trockner herstellen. Ausgasungen und Ablagerungen während des Produktionsprozesses wurden nicht festgestellt. Das ist insofern überraschend als das Triclosan einen relativ niedrigen Schmelzpunkt hat.

5 Zu einer ökonomischen Folienherstellung gehört auch, daß die verwendeten Rohstoffe bzw. Rohstoffkomponenten mit handelsüblichen Industrietrocknern, wie Vakuum-, Wirbelschicht-, Fließbett- oder Festbettrockner (Schachttrockner), getrocknet werden können. Wesentlich ist, daß die antimikrobiellen Wirkstoffe nicht ausgasen oder Wandbeläge in den Trocknern bilden, daß die Rohstoffe nicht
15 verkleben und nicht thermisch abgebaut werden.

Bei einem Vakuumtrockner durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 bis 130 °C bei einem Vakuum von 50 mbar. Danach ist ein Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 bis 130 °C und einer Verweilzeit von
20 3 bis 6 Stunden erforderlich.

Das Triclosan kann entweder schon bei der Rohstoffherstellung zudosiert werden oder erst bei der Folienherstellung in den dabei verwendeten Extruder. Bevorzugt wird es als Masterbatch zugegeben. Dazu wird es in einem festen Trägermaterial vordispersiert. Als Trägermaterialien für das Masterbatch kommen der Thermoplast selbst (z. B. das Polyethylenterephthalat) oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage. Der Anteil an antimikrobiellem Wirkstoff im Masterbatch beträgt allgemein 0,4 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,8 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Thermoplasten. Wichtig ist,
25 daß die Korngröße und das Schüttgewicht des jeweiligen Masterbatches ähnlich
30

der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten sind, so daß eine homogene Verteilung und damit eine hohe Transparenz der Folie erreicht wird.

5 Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff, gegebenenfalls weiteren Rohstoffen sowie dem Triclosan und/oder weiteren üblichen Additiven (letztere in üblicher Menge von insgesamt 0,1 bis maximal 10 Gew.-%) sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige - gegebenenfalls coextrudierte - Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden.

10 Herstellte wird die erfindungsgemäße Polyesterfolie bevorzugt nach einem Extrusionsverfahren, bei dem das aufgeschmolzene Polyestermaterial durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt wird. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und
15 dann in Querrichtung bzw. in Quer- und dann in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen im allgemeinen 10 bis 60 °C über der Glastemperatur Tg des Folienmaterials, das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt üblicherweise bei 2 bis 6, insbesondere bei 3 bis 4,5, das der Querstreckung bei 2 bis 5,
20 insbesondere bei 3 bis 4,5, und das der gegebenenfalls durchgeführten zweiten Längsstreckung bei 1,1 bis 3. Die erste Längsstreckung kann auch gleichzeitig mit der Querstreckung durchgeführt werden (Simultanstreckung). Auf das Verstrecken folgt das Thermofixieren der Folie bei Ofentemperaturen von 200 bis 280 °C, insbesondere bei 220 bis 270 °C. Anschließend wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt.
25

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften und der antimikrobiellen Wirkung eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Güter des medizinischen Bereichs, im Verpackungsbereich, als Kaschiermedium, für kurzlebige
30 Artikel - z. B. im Messebau oder in der Werbung - und als Folie im Entsorgungs-

bereich, um nur einige zu nennen. Sie kann auch als Verpackungsfolie, z.B. zur Verpackung von gekühlten oder tiefgekühlten Waren, oder als Möbelfolie eingesetzt werden. UV-stabilisierte und/oder flammhemmend ausgerüstete Folien eignen sich besonders für Anwendungen im Innen- oder Außenbereich, in der Elektroindustrie
5 oder im Baubsektor, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen oder Abdeckungen. Die Folie ist ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften und ohne Umweltbelastung problemlos recycelbar.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher
10 erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein. Die einzelnen Eigenschaften wurden wie folgt getestet:

Antimikrobielle Wirkung

In einem Schalentest wurden die erfindungsgemäße Folie und eine nicht antimikrobiell ausgerüstete Referenzfolie untersucht. Dabei wurde die zu prüfende
15 Folie auf den in einer Petrischale befindlichen Nähragar aufgelegt und anschließend sehr dünn mit Agar überschichtet, in dem sich als Testkultur *escherichia coli* NCTC 8196 befand. Sofern keine gegen den Organismus wirksame Substanz vorhanden war, bewuchs der Prüforganismus das Follenmuster und somit die
20 gesamte Fläche der Petrischale. Die antimikrobiell ausgerüstete Folie war nicht von der Testkultur überwachsen und der Bewuchs um die Folie herum gehemmt.

Oberflächenglanz

Der Oberflächenglanz wurde bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530
25 gemessen.

Gelbwert

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wurde gemäß DIN 6167 gemessen.

Lichttransmission (Transparenz)

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

5 *Trübung*

Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom einfallenden Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5° abweicht. Die Bildschärfe wurde unter einem Winkel kleiner als 2,5° ermittelt.

- 10 *Lichttransmission und Trübung* wurden mit dem Meßgerät "©Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Oberflächendefekte

Eventuell auftretende Oberflächendefekte wurden visuell bestimmt.

15

Mechanische Eigenschaften

Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung wurden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

20 *Standardviskosität (SV) und intrinsische Viskosität (IV):*

Die Standardviskosität SV wurde - angelehnt an DIN 53726 - als 1%ige Lösung in Dichloressigsäure (DCE) bei 25 °C gemessen. $SV (DCE) = (\eta_{rel} - 1) \times 1000$. Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

25

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität

Die UV-Stabilität wurde nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft:

Testgerät	Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
Bestrahlungszeit	1000 Stunden (pro Seite)
Bestrahlung	0,5 W/m ² , 340 nm
Temperatur	63 °C
Relative Luftfeuchte	50 %
Xenonlampe	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
Bestrahlungszyklen	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

10 *Brandverhalten*

Das Brandverhalten wurde nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

Bestimmung der Siegelanspringtemperatur (Mindestsiegeltemperatur)

- 15 Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger wurden heißgesiegelte Proben (Siegelnaht 20 mm x 100 mm) hergestellt, wobei die Folie bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 2 bar und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt wurde. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahtfestigkeit wurde
- 20 wie bei der Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit gemessen. Die Siegelanspringtemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht wird.

Siegelnahtfestigkeit

- 25 Zur Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130°C, einer Siegelzeit von 0,5 s und einem Siegeldruck von 2 bar (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) gesiegelt. Die Siegelnahtfestigkeit wurde nach der T-Peel-Methode bestimmt.

Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächen-defekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

5

Beispiele

Bei den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um ein- oder mehrschichtige, transparente Folien unterschiedlicher Dicke, die auf einer Extrusionsstraße hergestellt wurden.

10

Beispiel 1

Aus einer Mischung von

- 48 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49, KoSa, Deutschland),
15 2 Gew.-% eines Masterbatches aus 90 Gew.-% PET (RT 49) und 10 Gew.-%
Triclosan, und
50 Gew.-% Polyester-Regenerat (bei der Folienherstellung inhärent anfallend;
enthält neben PET auch kleinere Mengen an Triclosan)

20 wurde eine Monofolie mit einer Dicke von 50 µm hergestellt.

Das Polyethylenterephthalat RT49 (Klarrohstoff), aus dem die transparente Folie hergestellt wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

25

Das bei der Folienherstellung eingestellte Längsstreckverhältnis betrug 3,2, das Querstreckverhältnis 3,7. Thermofixiert wurde die Folie dann etwa 2 Sekunden lang bei 235 °C.

30

Beispiel 2

Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde eine transparente, dreischichtige A-B-A Folie mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Dabei wurde die

5

Basisschicht B (12 µm) hergestellt aus einer Mischung von

50 Gew.-% PET (Typ 4020, KoSa, Deutschland) und

50 Gew.-% Regenerat (bei der Folienherstellung inhärent anfallend; enthält
neben PET auch kleine Mengen Pigment und Triclosan aus den
Deckschichten),

10

während die Deckschichten A (jeweils 1 µm) hergestellt wurden aus einer Mischung
von

15

83 Gew.-% PET (Typ 4020),

10 Gew.-% Triclosan-Masterbatch (wie im Beispiel 1) und

7 Gew.-% eines Masterbatches, das neben PET 10.000 ppm SiO₂-Pigment
(®Sylobloc von Grace) enthält.

20

Das PET, aus dem die transparente Folie hergestellt wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 770, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,632 dl/g entspricht

25

Das bei der Folienherstellung eingestellte Längsstreckverhältnis betrug 4,2, das Querstreckverhältnis 3,9. Thermofixiert wurde die Folie dann etwa 2 Sekunden lang bei 240 °C.

- 25 -

Beispiel 3

Wie im Beispiel 2 beschrieben wurde eine 12 µm dicke A-B-A Folie hergestellt, wobei diesmal auch die Basisschicht mit Triclosan antimikrobiell ausgerüstet und zusätzlich beide Seiten der Folie beschichtet waren.

5

Die Basisschicht B wurde hergestellt aus einer Mischung aus

48 Gew.-% Polyethylenterephthalat (Typ 4020)

2 Gew.-% eines Masterbatches aus 90 Gew.-% PET und 10 Gew.-% Triclosan
und

50 Gew.-% Regenerat (bei der Folienherstellung inhärent anfallend; enthielt neben PET auch kleine Mengen Pigment und Triclosan).

15

Die Deckschichten A wurden jeweils hergestellt aus einer Mischung aus

90 Gew.-% Polyethylenterephthalat (Typ 4020),

3 Gew.-% eines Masterbatches aus 90 Gew.-% PET und 10 Gew.-% Triclosan
und

7 Gew.-% eines Masterbatches, das neben PET 10.000 ppm SiO₂-Pigment
(®Sylobloc) enthielt.

20

Nach der Längsstreckung wurde die Folie mittels "Reverse gravure-roll coating"-Verfahren mit einer wäßrigen Dispersion beidseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser

25

4,2 Gew.-% hydrophilischen Polyester (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiges PET/IPA-Polyester, SP41, Ticona, USA),

0,15 Gew.-% kolloidales Siliciumdioxid (®Nalco 1060, Deutsche Nalco Chemie, Deutschland) als Antiblockmittel sowie

30 0,15 Gew.-% Ammoniumcarbonat (Merck, Deutschland) als pH-Puffer.

- 26 -

Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m^2 pro beschichtete Seite. Nach der Querverstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

Vergleichsbeispiel 1

- 5 Beispiel 2 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß die Folie diesmal nicht mit Triclosan antimikrobiell ausgerüstet war.

Die Eigenschaften der Folien gemäß den Beispielen 1 bis 3 und dem Vergleichsbeispiel 1 sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Eigenschaften		B1	B2	B3	VB1
Dicke	[μm]	50	12	12	12
Glanz	außen	150	190	180	195
	innen	155	185	185	190
Lichttransmission	[%]	88	91	91	92
Trübung	[%]	0,5	1,7	1,8	1,7
Gelbwert (YID)		1,8	1,2	1,3	1,2
E-Modul	längs [N/mm^2]	4200	4200	4200	4200
	quer [N/mm^2]	5900	5000	4900	5000
Reißfestigkeit	längs [N/mm^2]	200	250	245	255
	quer [N/mm^2]	300	260	250	260
Reißdehnung	längs [%]	180	110	105	115
	quer [%]	90	100	95	105
Beschichtung (Haftung)		n.b.	n.b.	++	n.b.
Schalentest					
- Überwucherung der Folie		nein	nein	nein	ja
- Hemmhof (Abstand Probe-Bewuchsgrenze)	[mm]	17	16	18	0
antimikrobielle Wirkung		++	++	++	-

++ = sehr gut

- = schlecht

n.b. = nicht beschichtet

Beispiel 4

Zunächst wurde eine 50 µm dicke, transparente Monofolie, die als Hauptbestandteil PET, daneben 0,2 % Triclosan und 0,1 % SiO₂-Pigment (Antiblockmittel, ®Sylobloc von Grace, Deutschland) hergestellt. Dabei bestanden 30 % des Folienrohstoffs aus dem bei der Folienproduktion immanent anfallenden Eigenregenerat.

Triclosan wurde in Form eines Masterbatches aus 90 % PET und 10 % Triclosan zugegeben. Das SiO₂-Pigment wurde ebenfalls in Form eines Masterbatches aus PET und 10.000 ppm Pigment zugegeben. Das Polyethylenterephthalat (Klarrohstoff), aus dem die transparente Folie hergestellt wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

Das bei der Folienherstellung eingestellte Längsstreckverhältnis betrug 3,2, das Querstreckverhältnis 3,7. Thermofixiert wurde die Folie dann etwa 2 Sekunden lang bei 235 °C.

Nach der Längsstreckung wurde die Folie mit Hilfe eines "Reverse gravure-roll coating"-Verfahren mit einer wäßrigen Dispersion beidseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser

- | | |
|--------|--|
| 4,20 % | hydrophilischen Polyester (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiges PET/ IPA-Polyester, SP41, Ticona, USA), |
| 0,15 % | kolloidaies Siliciumdioxid (®Nalco 1060, Deutsche Nalco Chemie, Deutschland) als Antiblockmittel sowie |
| 0,15 % | Ammoniumcarbonat (Merck, Deutschland) als pH-Puffer. |

Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m² pro beschichtete Seite. Nach der Querverstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

Beispiel 5

Wie im Beispiel 4 beschrieben wurde eine 50 µm dicke Monofolie hergestellt, wobei die Folie diesmal jedoch 0,6 % 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol (®Tinuvin 1577 von Ciba-Geigy) als UV-Stabilisator, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, enthält. Der UV-Stabilisator wurde in Form eines 20%igen Masterbatches zugegeben. Der Stabilisator hat einen Schmelzpunkt von 149 °C und ist bis ca. 330 °C thermisch stabil.

Beispiel 6

Durch Coextrusion wurde eine 19 µm dicke dreischichtige, antimikrobiell ausgerüstete, transparente Folie mit einer Schichtabfolge A-B-A hergestellt. Die Basis-schicht B hatte dabei eine Dicke von 16 µm und enthielt als Hauptbestandteil PET, daneben 4 % Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2λ⁵-[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) (®Amgard P1045 von Albright & Wilson) als Flammenschutzmittel und 0,2 % Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] als Hydrolysestabilisator. Flammenschutzmittel und Stabilisator wurden in Form eines Masterbatches aus 79 % PET, 20 % Flammenschutzmittel und 1 % Hydrolysestabilisator zudosiert. Die Schicht B enthielt weiterhin 30 % des immanent bei der Folienproduktion anfallenden Eigenregenerats.

Die beiden 1,5 µm dicken Deckschichten A enthielten neben PET noch 0,7 % Triclosan und 0,1 % SiO₂-Pigment (®Sylobloc) als Antiblockmittel. Das Triclosan wurde in Form eines Masterbatches aus 90 % PET und 10 % Triclosan zugegeben. Das PET war mit dem im Beispiel 4 identisch (gleiche SV und IV).

Beispiel 7

Wie im Beispiel 6 beschrieben wurde eine antimikrobiell ausgerüstete A-B-A Folie mit einer Dicke von 19 µm hergestellt. Im Unterschied dazu wurde die Folie nach der Längsstreckung jedoch durch "Reverse gravure-roll coating" einseitig beschichtet mit einer wässrigen Dispersion, die identisch war mit der im Beispiel 4. Das

Naßantragsgewicht betrug in gleicher Weise 2 g/m^2 und die berechnete Dicke der Beschichtung nach der Querverstreckung 40 nm.

Beispiel 8

5 Es wurde eine antimikrobiell ausgerüstete, siegelfähige, transparente A-B-C Folie mit einer Dicke von $12 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Die Basisschicht B hatte darin eine Dicke von $10 \text{ }\mu\text{m}$ und enthielt als Hauptbestandteil PET, 0,2 % Triclosan sowie 30 % Eigenregenerat. Das Triclosan wurde wiederum als Masterbatch (Zusammensetzung wie im Beispiel 4) zudosiert.

10

Für die $1 \text{ }\mu\text{m}$ dicke siegelfähige Deckschicht A wurde als Thermoplast ein Copolyester aus 78 mol-% Ethylenterephthalat und 22 mol-% Ethylenisophthalat verwendet (hergestellt durch Umesterung in Gegenwart eines Mangankatalysators, Mn-Konzentration: 100 ppm). Sie enthielt weiterhin 3,0 % eines Masterbatches aus 15 97,75 % Copolyester und 1,0 % eines synthetischen SiO_2 -Pigments ([®]Sylobloc 44H von Grace) und 1,25 % pyrogenes SiO_2 ([®]Aerosil TT 600 der Degussa AG) als Antiblockmittel.

15

20

Die $1 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Deckschicht C enthielt neben PET 0,7 % Triclosan sowie 3,0 % eines SiO_2 -Pigment-Masterbatches der gleichen Zusammensetzung wie es auch für die Schicht A verwendet wurde.

25

Das PET, aus dem die transparente Folie hergestellt wurde, war identisch mit dem im Beispiel 4.

Beispiel 9

30

Wie im Beispiel 8 beschrieben wurde eine $12 \text{ }\mu\text{m}$ dicke, antimikrobiell ausgerüstete, transparente, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 8 wurde die nicht siegelfähige Deckschicht C nach der Längsstreckung durch "Reverse gravure-roll coating" mit einer wässrigen Dispersion einseitig beschichtet. Die Dispersion hatte die gleiche Zusammensetzung wie im Beispiel 4.

Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m². Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

Beispiel 10

- 5 Wie im Beispiel 9 beschrieben wurde eine 12 µm dicke, antimikrobiell ausgerüstete, transparente, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt, die auf der Deckschicht C zusätzlich mit dem Haftvermittler SP41 beschichtet war.

- 10 Im Unterschied zur Folie aus Beispiel 9 enthielt die Basisschicht B 1,5 % Solventblau 35 (®Sudanblau 2 der BASF AG, Deutschland). Das Farbmittel wird in Form eines Masterbatches zudosiert, das neben PET 20 % des blauen Farbmittels enthält.

Beispiel 11

- 15 Wie im Beispiel 10 beschrieben wurde eine 12 µm dicke, antimikrobiell ausgerüstete, transparente, coextrudierte, eingefärbte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 10 blieb die Folie unbeschichtet.

- 20 Die Folie wurde auf der Deckschicht C coronabehandelt. Die Intensität war so gewählt, daß die Oberflächenspannung nach der Behandlung mehr als 45 mN/m betrug.

Beispiel 12

- 25 Analog Beispiel 5 wurde eine 50 µm dicke Monofolie hergestellt, die mit 0,2 % Triclosan antimikrobiell ausgerüstet war, das in Form eines 10 %igen Masterbatches zudosiert wurde.

- 30 Wie im Beispiel 5 enthielt die Folie zur Verbesserung der UV-Stabilität 0,6 % UV-Stabilisator (2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol, ®Tinuvin 1577). Der UV-Stabilisator wurde in Form eines 20 %igen Masterbatches zugegeben.

Weiterhin enthielt die Folie 0,2 % des im Beispiel 6 beschriebenen Hydrolysestabilisators und 4 % des ebenfalls in diesem Beispiel beschriebenen Flammschutzmittel. Hydrolysestabilisator und Flammschutzmittel wurden in Form eines Masterbatches zudosiert (Zusammensetzung wie im Beispiel 6).

5

Weiterhin enthielt die Folie 1,5 % Solventblau 35. Das Farbmittel wurde in Form eines Masterbatches zudosiert, das neben PET 20 Gew.-% des blauen Farbmittels enthielt.

10

Nach der Längsstreckung wurde die Folie durch "Reverse gravure-roll coating" mit der bereits im Beispiel 4 beschriebenen wäßrigen Dispersion beidseitig beschichtet. Das Naßantragsgewicht betrug 2 g/m² pro beschichtete Seite. Nach der Querstreckung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 40 nm.

15

Beispiel 13

Es wurde eine 50 µm dicke, coextrudierte Folie mit der Schichtabfolge A-B-C hergestellt.

20

Die Rezeptur der 47 µm dicken Basisschicht B entsprach der Rezeptur der Monofolie aus Beispiel 12, sie enthielt also neben PET Triclosan, UV-Stabilisator, Flammschutzmittel, Hydrolysestabilisator und löslichen Farbstoff.

25

Die Rezeptur der jeweils 1,5 µm dicken Deckschichten A und C entspricht der Rezeptur aus Beispiel 8.

Wie im Beispiel 12 war die Deckschicht C mit dem Haftvermittler SP41 beschichtet.

Vergleichsbeispiel 2

30

Wie im Beispiel 4 beschrieben wurde eine 50 µm dicke transparente Monofolie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 4 enthielt die Folie kein Triclosan, war also nicht antimikrobiell ausgerüstet. Die Folie wurde wie im Beispiel 4 beidseitig beschichtet.

Die Eigenschaften der Folien gemäß den Beispielen 4 bis 13 (B4 bis B13) und dem Vergleichsbeispiel 2 (VB 2) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

- 5 Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigten die mit UV-Stabilisator ausgerüsteten PET-Folien aus den Beispielen 5, 12 und 13 kaum veränderte Eigenschaften. Nach 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas CI 65 Weather Ometer wiesen die Folien aus den übrigen Beispielen und dem Vergleichsbeispiel 2 an den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil - insbesondere die mechanischen
- 10 Eigenschaften - konnte daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigte die Folie eine visuell sichtbare Gelbfärbung.

Tabelle 2

Eigenschaften			B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	V52
Dicke		[µm]	50	50	19	19	12	12	12	12	50	50	50
Glanz	außen		165	160	195	195	185	185	171	185	150	185	162
	innen		155	165	200	197	172	175	172	185	155	180	160
Lichttransmission		[%]	87	88	91	89	90	91	88	88	87	91	88
Trübung		[%]	14	12	1,9	1,8	1,8	1,7	1,9	2,0	13	2,4	11
Gelbwert (YID)			1,7	1,6	1,2	1,2	1,4	1,5	-	-	-	-	1,6
E-Modul		[N/mm²] längs quer	4250 5850	4100 5700	4450 5100	4500 5150	4450 4950	4300 5050	4350 4950	4350 5050	4150 5750	4200 4900	4250 5800
Reißfestigkeit		[N/mm²] längs quer	185 295	175 200	265 260	260 265	250 245	255 255	245 235	245 240	170 295	255 245	185 290
		[%] längs quer	170 100	175 95	115 110	125 115	120 105	120 105	115 110	115 110	120 100	165 95	105 110
Schaltestest													
- Überwucherung der Folie			nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja
- Herminhof		[mm]	16	17	18	18	16	18	15	16	17	15	0
UV-Stabilität (Absorption)		[nm]	<290	<380	<290	<290	<290	<290	<290	<290	<380	<380	<290
Flammstabilität (Brandkl.)			-	-	B1/B2/U/L	B1/B2/U/L	-	-	-	-	B1/B2/U/L	B1/B2/U/L	-
Beschichtung (Haftung)			gut	gut	-	gut	-	gut	gut	gut	gut	gut	gut
A/A		[°C]	-	-	-	-	-	94	95	96	-	94	-
Mindestsiegeltemperatur		[°C]	-	-	-	-	-	106	104	105	-	105	-
A/A		[N/15mm]	-	-	-	-	-	2,3	2,2	2,4	-	2,4	-
Siegelnahfestigkeit		[N/15mm]	-	-	-	-	-	2,2	2,1	2,2	-	2,3	-
Einfärbung			-	-	-	-	-	-	bleu	bleu	blau	bleu	-
Oberflächenspannung		[mNm/m]	40	40	40	40	40	40	40	49	40	40	40

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtige, transparente, biaxial orientierte und thermofixierte, teilkristalline Folie mit einem kristallisierbaren Thermoplasten als Hauptbestandteil, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder mindestens eine Schicht darin einen antimikrobiell wirksamen Anteil an 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (*Triclosan*) aufweist.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Triclosans 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der einschichtigen Folie bzw. der betreffenden Schicht der mehrschichtigen Folie, beträgt.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke von 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 250 µm, besonders bevorzugt 10 bis 100 µm, hat.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast eine Standardviskosität SV von 600 bis 1.000, bevorzugt 700 bis 900, hat, jeweils bestimmt gemäß DIN 53728 in Dichloressigsäure.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Trübung von weniger als 30 %, bevorzugt weniger als 25 %, aufweist, jeweils bestimmt gemäß ASTM D 1003.
6. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einem Glanz von mehr als 100, bevorzugt mehr als 110, aufweist, jeweils bestimmt gemäß DIN 67530 (Meßwinkel 20°).

- 36 -

7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist und einen Aufbau A-B-A oder A-B-C aufweist, wobei B die Kern- oder Basisschicht und A und C Deckschichten sind.
- 5 8. Folie gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Kern- oder Basisschicht antimikrobiell ausgerüstet ist.
- 10 9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einer oder beiden Seiten beschichtet ist, wobei die Beschichtung bevorzugt eine Dicke von 5 bis 100 nm aufweist.
- 15 10. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Triclosan mindestens eine andere antimikrobiell wirksame Verbindung enthält, bevorzugt 10,10'-Oxy-bisphenoxarsin, N-Trihalogenmethylthio-phthalimid, Diphenylantimon-2-ethylhexanoat, Kupfer-8-hydroxy-chinolin, Tributylzinnoxid oder ein Derivat davon und/oder ein Derivat einer halogenierten Diphenyletherverbindungen, wobei ein Derivat von 2,4,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenylether (Triclosan) besonders bevorzugt ist.
- 20 11. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ein kristallisierbares Homopolymer, ein kristallisierbares Copolymer, ein kristallisierbarer Compound oder ein kristallisierbares Rezyklat ist.
- 25 12. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ein Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), bibenzolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETBB), bibenzolmo-

- 37 -

difiziertes Polybutylenterephthalat (PBTBB) oder bibenzolmodifiziertes Polyethylennaphthalat (PENBB) ist.

- 5 13. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des mindestens einen kristallisierbaren Thermoplasten 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie bzw. das Gesamtgewicht der Schicht in der Folie.
- 10 14. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie gegen UV-Strahlung stabilisiert, flammhemmend ausgerüstet, auf einer Seite oder auf beiden Seiten beschichtet, siegelfähig und/oder corona- oder flammbehandelt ist.
- 15 15. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht darin einen UV-Stabilisator enthält.
- 20 16. Folie gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol, 2,2'-Methylen-bis-[6-benzotriazol-2-yl-4-(1,1,2,2-tetramethyl-propyl)-phenol] oder 2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-[[3,1]benzoxazin-4-on] ist.
- 25 17. Folie gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des UV-Stabilisators 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der mindestens einen Schicht.
- 30 18. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht darin ein Flammenschutzmittel enthält.

19. Folie gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Flamm-
schutzmittel eine Bromverbindung, ein Chlorparaffin oder eine andere Chlorver-
bindung, Antimontrioxid, Aluminiumhydroxid oder eine organische Phosphor-
verbindung ist.
- 5 20. Folie gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil
des Flamm-
schutzmittels 0,5 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis
20,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisier-
baren Thermoplasten, beträgt.
- 10 21. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie mit einem im Thermoplast löslichen Farbstoff transparent
eingefärbt ist.
- 15 22. Folie gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des
löslichen Farbstoffs 0,01 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10,0
Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermopla-
sten, beträgt.
- 20 23. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch
gekennzeichnet, daß sie eine siegelfähige Deckschicht umfaßt.
24. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch
gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer Seite eine zusätzliche
25 Beschichtung aufweist, wobei deren Dicke bevorzugt 5 bis 100 nm, beson-
ders bevorzugt 20 bis 70 nm, beträgt.
- 30 25. Verfahren zur Herstellung der Folie gemäß einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß aufgeschmolzenes
Polyester-
material durch eine Breitschlitzdüse extrudiert, die dabei ent-

stehende Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt, anschließend in Längs- und/oder Querrichtung verstreckt und schließlich thermofixiert wird.

- 5 26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Strecktemperatur 10 bis 60 °C über der Glasatemperatur T_g des Folienmaterials liegt, das Streckverhältnis der Längsverstreckung 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4,5, das der Querverstreckung 2 bis 5, bevorzugt 3 bis 4,5, und das einer gegebenenfalls durchgeführten zweiten Längsverstreckung 1,1 bis 3 beträgt.
- 10 27. Verfahren gemäß Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß der im Thermoplasten lösliche Farbstoff, der UV-Stabilisator, die zusätzliche antimikrobielle Verbindung, der Hydrolysestabilisator und/oder das Flamm-
schutzmittel in Form mindestens eines Masterbatches vor der Extrusion
zugegeben werden.
- 15 28. Verfahren gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Masterbatch vorgetrocknet und/oder vorkristallisiert ist.
- 20 29. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß eine zusätzliche Beschichtung durch "Reverse gravure-roll coating" aufgebracht wird.
- 25 30. Verwendung der Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 im Innen- und Außenbereich, in der Elektroindustrie oder im Bausektor, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen oder Abdeckungen, als Folie speziell für gekühlte oder tiefgekühlte Waren, als Möbelfolie, im Messebau oder in der Werbung (speziell für Lichtwerbepprofile) sowie allgemein im medizinischen Bereich sowie im Verpackungs- und Entsorgungsbereich.
- 30

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/36 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 906 823 A (MIXON GROVER C) 25 May 1999 (1999-05-25) column 1, line 8 -column 1, line 13 column 3, line 14 -column 3, line 21	1-9, 11, 13-20, 23-29, 35
A	WO 99 60297 A (BECKETT ROBERT PRENTICE ;LYNCH ALAN JOHN (GB); VALPAR IND LTD (GB)) 25 November 1999 (1999-11-25) the whole document	1-35
A	US 5 549 924 A (LESTER DAVID J ET AL) 27 August 1996 (1996-08-27) the whole document	1-35
A	US 5 965 276 A (PLAMTHOTTAM SEBASTIAN S ET AL) 12 October 1999 (1999-10-12) the whole document	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2002

Date of mailing of the international search report

29/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5010 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schweissguth, M

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5906823	A	25-05-1999	US	5725867 A	10-03-1998
			AU	5606798 A	03-08-1998
			CN	1268865 A	04-10-2000
			EP	0963156 A1	15-12-1999
			NO	993288 A	09-09-1999
			US	5993839 A	30-11-1999
			WO	9830094 A1	16-07-1998
WO 9960297	A	25-11-1999	AU	3937799 A	06-12-1999
			WO	9960297 A1	25-11-1999
US 5549924	A	27-08-1996	US	5338565 A	16-08-1994
			US	5165953 A	24-11-1992
			US	5130159 A	14-07-1992
			US	5128168 A	07-07-1992
			US	5045341 A	03-09-1991
			US	4935260 A	19-06-1990
			US	4919966 A	24-04-1990
			US	4771482 A	20-09-1988
			US	5679399 A	21-10-1997
			US	2001018095 A1	30-08-2001
			US	5965276 A	12-10-1999
			CA	2036790 A1	23-08-1991
			EP	0443870 A2	28-08-1991
			EP	0299802 A1	18-01-1989
US 5965276	A	12-10-1999	US	5679399 A	21-10-1997
			US	5549924 A	27-08-1996
			US	5338565 A	16-08-1994
			US	5165953 A	24-11-1992
			US	5130159 A	14-07-1992
			US	5128168 A	07-07-1992
			US	5045341 A	03-09-1991
			US	4935260 A	19-06-1990
			US	4919966 A	24-04-1990
			US	4771482 A	20-09-1988
			US	2001018095 A1	30-08-2001
			CA	2036790 A1	23-08-1991
			EP	0443870 A2	28-08-1991
			EP	0299802 A1	18-01-1989

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B32B27/36 C08J5/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B C08J

Forscherteile aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 906 823 A (MIXON GROVER C) 25. Mai 1999 (1999-05-25) Spalte 1, Zeile 8 - Spalte 1, Zeile 13 Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 3, Zeile 21 ---	1-9, 11, 13-20, 23-29, 35
A	WO 99 60297 A (BECKETT ROBERT PRENTICE ; LYNCH ALAN JOHN (GB); VALPAR IND LTD (GB)) 25. November 1999 (1999-11-25) das ganze Dokument ---	1-35
A	US 5 549 924 A (LESTER DAVID J ET AL) 27. August 1996 (1996-08-27) das ganze Dokument ---	1-35
A	US 5 965 276 A (PLAMTHOTTAM SEBASTIAN S ET AL) 12. Oktober 1999 (1999-10-12) das ganze Dokument -----	1-35



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" ältestes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkanal 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Schweissguth, M

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5906823 A	25-05-1999	US 5725867 A	10-03-1998
		AU 5606798 A	03-08-1998
		CN 1268865 A	04-10-2000
		EP 0963156 A1	15-12-1999
		NO 993288 A	09-09-1999
		US 5993839 A	30-11-1999
		WO 9830094 A1	16-07-1998
WO 9960297 A	25-11-1999	AU 3937799 A	06-12-1999
		WO 9960297 A1	25-11-1999
US 5549924 A	27-08-1996	US 5338565 A	16-08-1994
		US 5165953 A	24-11-1992
		US 5130159 A	14-07-1992
		US 5128168 A	07-07-1992
		US 5045341 A	03-09-1991
		US 4935260 A	19-06-1990
		US 4919966 A	24-04-1990
		US 4771482 A	20-09-1988
		US 5679399 A	21-10-1997
		US 2001018095 A1	30-08-2001
		US 5965276 A	12-10-1999
		CA 2036790 A1	23-08-1991
		EP 0443870 A2	28-08-1991
		EP 0299802 A1	18-01-1989
US 5965276 A	12-10-1999	US 5679399 A	21-10-1997
		US 5549924 A	27-08-1996
		US 5338565 A	16-08-1994
		US 5165953 A	24-11-1992
		US 5130159 A	14-07-1992
		US 5128168 A	07-07-1992
		US 5045341 A	03-09-1991
		US 4935260 A	19-06-1990
		US 4919966 A	24-04-1990
		US 4771482 A	20-09-1988
		US 2001018095 A1	30-08-2001
		CA 2036790 A1	23-08-1991
		EP 0443870 A2	28-08-1991
		EP 0299802 A1	18-01-1989